

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

OXYGEN GAS SENSOR

Patent Number: JP61172054
Publication date: 1986-08-02
Inventor(s): HAYAKAWA NOBUHIRO; others: 03
Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO LTD
Requested Patent: JP61172054
Application Number: JP19850013230 19850125
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/58 ; G01N27/12
EC Classification:
Equivalents: JP1828777C

Abstract

PURPOSE: To prevent the delamination of each layer due to the change in temp., by constituting an oxygen gas sensor by providing a stress release layer comprising Al₂O₃/ZrO₂ in a specific wt. ratio between an Al₂O₃ support and a ZrO₂ solid electrolyte.

CONSTITUTION: A support 1 is formed of Al₂O₃ in a rectangular shape. A stress release layer 3 is sintered on the support, so that the wt. ratio of Al₂O₃ and stabilized or partially stabilized ZrO₂ is set to 0.5-3 and thermal expansion coefficient is set between the thermal expansion coefficient of Al₂O₃ and that of the ZrO₂ solid electrolyte, in a C-shape. Further, a solid electrolyte 4 is provided thereon from ZrO₂ in the same size as the support 1. A measuring electrode 5 is provided to the upper surface of the solid electrolyte 4 and a reference electrode 6 is provided to the under surface thereof. All of layers are laminated to constitute an oxygen gas sensor. Because the stress release layer 3 is provided so that the thermal expansion coefficient thereof is set between the thermal expansion coefficient of the support 1 and that of the solid electrolyte 4, the delamination and warpage of the connection part due to the change in temp. at the time of use are prevented and the breakage of the oxygen gas sensor can be eliminated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

④日本国特許庁 (JP)

④特許出願公開

④公開特許公報 (A)

昭61-172054

④Int.Cl.
G 01 N 27/58
27/12

請求記号

序内整理番号

B-7363-2G
6843-2G

④公開 昭和61年(1986)8月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④発明の名称 電離ガスセンサー

④特開 昭60-13230

④出願 昭60(1985)1月25日

④発明者	早川 博	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
④発明者	美濃 羽 雄	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
④発明者	安 達 豊	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
④発明者	塙 見 治 久	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	日本特殊陶業株式会社内
④出願人	日本特殊陶業株式会社	名古屋市瑞穂区高辻町14番18号	
④代理人	弁理士 足立 勉		

明細書

1 発明の名称

電離ガスセンサー

2 特許請求の範囲

1 A₁ + O₂ からなる支持体と、
 逸散率が A₁ + O₂ と ZrO₂ 系固体電離質の間で、かつ A₁ + O₂ 及び ZrO₂ 系固体電離質と同時に燃焼可能である応力緩和層と、
 一対の電極を設け、かつ上記応力緩和層に接合した ZrO₂ 系固体電離質体と、
 を有することを特徴とする電離ガスセンサー。

2 応力緩和層が、
 A₁ + O₂ と安定しないじは部分安定化された ZrO₂ とかなりり、かつ A₁ + O₂ / ZrO₂ が重量比で 0.5 ~ 3 である特許請求の範囲第 1 項記載の電離ガスセンサー。

3 固体電離質体が、
 電離ガスを燃焼する部分の本に使用され、固体電離質体に設けられた少なくとも 1 つの電極が応力緩和層および支持体によって形成される通路を介

して外部とつながっている特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の電離ガスセンサー。

4 応力緩和層が、

固体電離質体の接合される部分にのみ設けられた特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項いずれか記載の電離ガスセンサー。

5 支持体に充満体を設けた特許請求の範囲第 1 項ないし第 4 項いずれか記載の電離ガスセンサー。

3 発明の詳細を説明

【産業上の利用分野】

本発明は、自動車の空燃比制御等に用いられる電離ガスセンサーに関するものである。

【従来の技術】

従来より、例えば、内燃機関等の燃焼装置において、燃費やエミッションの改善を図るべく、燃気中の電離密度を検出し、燃焼室内で燃焼される混合気を理論空燃比近傍に制御するといった、いわゆるフィードバック制御を実行するものがある。そしてこの種の制御装置に用いられ、燃気中

の電圧測定を検出する酸素ガスセンサーとして、例えば ZrO_2 系固体電解質に多孔質電極層を被覆して1対の電極とし、一方の電極に固定ガスを、他方の電極に酸素ガスを導くよう構成されるものであってこれを酸素探査を用いて製造するものが特開昭55-125448や特開昭56-16865で開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術においては ZrO_2 系固体電解質を用いた酸素ガスセンサーは、 ZrO_2 系固体電解質を支持体とするか、又は、金属に Al_2O_3 のような絶縁体を被覆して支持体とし、その上に記載することが強度の向上や固体電解質の使用量をへらすこと等が行なわれている。

しかし、 ZrO_2 系固体電解質の熱膨張率は約 10×10^{-6} であり、 Al_2O_3 の 8.0×10^{-6} とかなり差があり、直接接合するとこの膨張率の違いから、接合部が剥離したり、全体が変形しやすくなる。又、 ZrO_2 系固体電解質の熱膨張率特性は金属とよく似ているために金属を支持体や

5mol%添加したもの用いることができる。

熱膨張率が Al_2O_3 と ZrO_2 系固体電解質の間であり、かつ Al_2O_3 及び ZrO_2 系固体電解質と同時に焼結可能である応力緩和層としては、 Al_2O_3 と安定化ないしは部分安定化された ZrO_2 との混合焼結物、 Al_2O_3 と HfO_2 系材料との混合焼結物等を用いることができる。特に Al_2O_3 と安定化ないしは部分安定化された ZrO_2 とを混合焼結したものは、機械的強度及び熱衝撃性に優れているので好ましい。なかでも Al_2O_3 と安定化ないしは部分安定化された ZrO_2 との重量比 Al_2O_3/ZrO_2 が0.5~3のものが好ましく特に0.7~2のものが好ましい。 Al_2O_3/ZrO_2 が0.5より小さいと、高溫での電気絶縁性が悪くなると共に Al_2O_3 との熱膨張率の差が大きすぎ耐久性がなく、また3より大きいと ZrO_2 系固体電解質との張り合せ部分の耐久性がなくなる。又、 Al_2O_3 と安定化されない ZrO_2 との混合焼結物は、機械的強度及び熱衝撃性には優れるが、熱膨張率が

→として用いることができるが、これを支持体やスパイクとして金属と固体電解質との間に、十分な絶縁性をもって用いることがむつかしいといった問題があり、実用的ではない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、発明の構成として上記の問題点を解決するために次の様な技術的手段を採用した。

即ち、本発明の酸素ガスセンサーは、

Al_2O_3 からなる支持体と、

熱膨張率が Al_2O_3 と ZrO_2 系固体電解質の間であり、かつ Al_2O_3 及び ZrO_2 系固体電解質と同時に焼結可能である応力緩和層と、

一対の電極を設け、かつ上記応力緩和層に接合した ZrO_2 系固体電解質体と、

を有することを特徴とする。

支持体は通常使用される Al_2O_3 からなり、絶縁性及び耐熱性を失わない程度の少量であれば焼結助剤が含有されていてもよい。

ZrO_2 系固体電解質体としては、 ZrO_2 に Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 等の安定化剤を4~1

小さすぎるので好ましくない。

固体電解質体に設けられる電極、出力を外部に取り出すための端子及び電極と端子とを結ぶ導体部を形成する導電体の材質は、金又は白金等金属を主成分とするものが耐熱性、導電性等の問題から用いられる。又これらが設けられる基体と同じ材料を導電体が適当量(例えば20重量%)含むと熱膨張率が基体と近くなりより好ましい。さらに測定ガスに接する電極には Al_2O_3 等の多孔性保護層を設けることが好ましい。この保護層は薄いため(約50μm程度)、電極との間の熱応力については考慮する必要はない。

支持体、応力緩和層及び固体電解質体は接合されて酸素ガスセンサーを形成する。その際応力緩和層と支持体からなる複合体中に外気を導く通路を設けるようにして、固体電解質体の上記通路間に簡単用の電極、測定ガスに接する間に測定用の電極を設けるよう構成してもよく、さらに測定用の電極間に通路をもった応力緩和層と支持体を接合してもよい。このようにすると熱膨張率の差に

よる限りは完全に防ぐことができる。

又、通路の形状（特に内のり高さ）を適度な形とすることによって通路を難燃試験装置とする電力供給室の難燃ガスセンサーとすることも可能である。

さらに、支持体に発熱体を設けると本難燃ガスセンサーの出力の温度依存性を低減でき好ましい。発熱体は、前述の導体部と同様の方法で設けることができる。又、 $A_{12}O_3$ と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 からなる応力緩和層は十分な絶縁性をもつてセンサー出力を導く導電体を応力緩和層上に設置して設けることができる。

これらのような難燃ガスセンサーは例えば

$A_{12}O_3$ 、 $A_{12}O_3$ と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 のような応力緩和層材料及び ZrO_2 と安定化剤といった原材料粉末中に各々有機バインダーを混ぜしドクターブレード法等によって各々生シートとし、

できた各生シートを所定の形状に打ち抜き、あるいは切削し、

図、第2図(イ)の斜視図及び第2図(ロ)のそのA-A断面図によって説明する。尚これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の難燃ガスセンサーは長方形の板状である $A_{12}O_3$ 製の支持体1、 $A_{12}O_3/ZrO_2$ が1.0である $A_{12}O_3$ と安定化ないし部分安定化された ZrO_2 との複合焼結物からなるコの字形であって前述の通路2の一部を形成するコの字形の応力緩和層3及び外形が支持体1と同じである Y_2O_3 によって安定化もしくは部分安定化された ZrO_2 系固体電解質体4とからなる。尚、固体電解質体4の上面には、固定電極5が、その下面には標準電極6が設けられており、標準電極6は応力緩和層3、支持体1及び固体電解質体4によって形成される通路2を介して外気とつながっている。又、固定電極5及び標準電極6は固体電解質体4上に設けられた導体部7、8を介して固定端子9、10に接続されている。さらに支持体1の通路2側の面には発熱体11が設けられており、発熱体端子12、13に電源をつなぐ

所定の位置に導電体あるいは発熱体となるペーストをスクリーン法等で印刷し、

支持体、応力緩和層及び固体電解質体の各々の生シートを接着圧着し、

有機バインダーを除去した後に1400~1600℃で約4時間焼成することによって製造される。

又、必要に応じて導電体となるペーストを印刷した上から、 $A_{12}O_3$ 等の多孔質の保護層を印刷してもよい。

【作用】

熱膨張率が $A_{12}O_3$ と ZrO_2 系固体電解質の間であり、かつ $A_{12}O_3$ 及び ZrO_2 系固体電解質と同時に焼結可能である材料を $A_{12}O_3$ と ZrO_2 系固体電解質との応力緩和層として用いると熱応力が緩和されて接合部の剥離はおこらなくなり、又熱膨張率の違いからおこる反りも減少する。

【実施例】

本発明の第1の実施例について、第1図の説明

ことにより、センサーを加熱することができる。さらに固定電極5を埋うように多孔質の $A_{12}O_3$ の保護層14が設けられている。

本実施例の製造は例えば次のようにして行うことができる。

① ZrO_2 粉末と適量の Y_2O_3 粉末とバインダーとを混練し、公知の方法によって厚さ0.6mmの生シートを成形する。

② $A_{12}O_3$ も①と同様にして厚さ1.0mmの生シートとする。

③ $A_{12}O_3/ZrO_2$ が質量比で1.0である $A_{12}O_3$ と ZrO_2 に Y_2O_3 を5mol-%混入した安定化 ZrO_2 との複合物も①と同様にして厚さ0.6mmの生シートとする。

④ ①、②及び③によって製造された生シートを所定の形状に切削する。尚必要な部分にはスルーホールを設ける。

$A_{12}O_3$ 生シートは支持体とするために7×64mmの長方形に、 $A_{12}O_3$ と安定化された ZrO_2 とからなる生シートは応力緩和層とする

ために外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり四部が $4 \times 62 \text{ mm}$ であるコの字形状に、 Y_2O_3 と ZrO_2 とからなる生シートは固体電解質体とするために $7 \times 64 \text{ mm}$ の長方形に各々切削し成形される。

④ 各々成形された切り出し生シートに、各々の生シートと同じ材質を 20 質量% 添加した P とペーストによって導電体をスクリーン印刷によって形成する。

支持体に該当する生シートには固体電解質に對向する面に電極体としてペーストを印刷し、固体電解質体に該当する生シートの背面に電極 5、6、導体部 7、8 及び固定端子 9、10 としてペーストを印刷しさらに電極 5 上で保護層 14 となる Al_2O_3 を約 $50 \mu\text{m}$ の厚さに印刷する。

⑤ 支持体、応力緩和層及び固体電解質体に各々該当する切り出し生シートを積層圧着する。

⑥ ⑤によって形成された複合体を $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で約 4 時間焼成し本実施例の酸素ガスセンサーとする。

上記のようにして製造された本実施例の酸素ガ

6 及び標準電極 37 は緩和層 B 34 上に設けられた導体部 38、39 を介して固定端子 40、41 に接続されている。さらに支持体 31 の通路 32 間の面には電極体 42 が設けられており、電極端子 43、44 に電極をつなぐことにより、センサーを加熱することができる。さらに固定電極 36 を覆うように多孔質の Al_2O_3 の保護層 45 が設けられている。

本実施例の製造は第 1 の実施例とはほぼ同様にして行うことができる。

ただし、 Al_2O_3 生シートは支持体とするために $7 \times 64 \text{ mm}$ の長方形に、 Al_2O_3 と安定化された ZrO_2 とからなる生シートは応力緩和層 A 及び B とするために外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり四部が $4 \times 62 \text{ mm}$ であるコの字形状のものと外形が $7 \times 64 \text{ mm}$ であり固体電解質体と外気の接する $4 \times 10 \text{ mm}$ の開口部をもつ長方形状のものと、 Y_2O_3 と ZrO_2 とからなる生シートは固体電解質体とするために $7 \times 18 \text{ mm}$ の長方形に各々切削し成形する。

センサーは、熱膨張によって結合部が剥離することもなく、又、反りも少なかった。

本発明の第 2 の実施例について、第 3 図の説明図、第 4 図 (イ) の斜視図及び第 4 図 (ロ) のその B-B 断面図によって説明する。尚、これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の酸素ガスセンサーは長方形の板状である Al_2O_3 面の支持体 31、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ が 1.0 である Al_2O_3 と安定化しない部分安定化された ZrO_2 との複合焼結物からなるコの字形であって複数の通路 32 の一部を形成する緩和層 A 33 及び外形が支持体 31 と同じであって複数の通路 32 の一部が設けられた緩和層 B 34、さらに Y_2O_3 によって安定化もしくは部分安定化された ZrO_2 系固体電解質体 35 とかなる。尚固体電解質体 35 の上面には、固定電極 36 が、その下面には標準電極 37 が設けられており、標準電極 37 は緩和層 A 33、B 34 及び支持体 31 によって形成される通路 32 を介して外気とつながっている。又、固定電極 3

次いで第 1 の実施例と同様にして製造された本実施例の酸素ガスセンサーは、熱膨張によって結合部が剥離することもなく、又、反りも少なかった。又本実施例では酸素ガスを検知する部分にのみ比較的高価な ZrO_2 系固体電解質を用いればよいのでコストが低くなるという効果もある。

本発明の第 3 の実施例について第 5 図の説明図及び第 6 図の斜視図を用いて説明する。尚、これらの図は説明のために縮尺が部分的に変えてある。

本実施例の酸素ガスセンサーは長方形の板状である Al_2O_3 面の支持体 A 51、コの字形であって複数の通路 52 の一部を形成する Al_2O_3 面の支持体 B 53 及び外形が支持体 A 51 と同じであって複数の通路 52 の一部が設けられた Al_2O_3 面の支持体 C 54 と、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ が 1.0 である Al_2O_3 と 5 mol % の Y_2O_3 によって安定化された ZrO_2 との複合焼結物からなる外形が複数の固体電解質体 55 と同じであって複数の通路 52 の一部が設けられた応力緩和層 56 とさらに Y_2O_3 によって安定化

されたZrO₂系固体電解質55とかなる。固体電解質55の上面には、固定電極57が、その下面には標準電極58が設けられており、標準電極58は支持体A51、B53、C54及び応力緩和層56によって形成される通路52を介して外気となつていている。又、固定電極57及び標準電極58は支持体C54上に設けられた導体路59、60を介して固定端子61、62に接続されている。さらに支持体A51の通路52側の面には発熱体53が設けられており、発熱体端子54、55に電源をつなぐことにより、センサーを加熱することができる。さらに固定電極57を図うように多孔質のA1:O₂の保護層63が設けられている。

第2の実施例と同様にして製造された本実施例の酸素ガスセンサーは、第2の実施例の効果に加えて、熱膨張率の異なる材料の接合部が長手方向の一部であるため熱応力のががる部分が少ないため反りはほとんどなくなる。又、導体路59、60がA1:O₂上に設けられているので導体路59

の絶縁性がより高くなり、より特徴の高い開発ができる。

【発明の効果】

本発明の酸素ガスセンサーは、支持体と固体電解質との間に応力緩和層を設けたことにより、使用時の温度変化による接合部の剥離、反り等からくる酸素ガスセンサーの破損を防止することができる。そのため酸素ガスセンサーの長寿にわたる安定的な使用が可能となる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例の説明図、第2図(イ)はその側視図、第2図(ロ)はそのA-A端面図、第3図は本発明の第2の実施例の説明図、第4図(イ)はその側視図、第4図(ロ)はそのB-B端面図、第5図は本発明の第3の実施例の説明図、第6図はその側視図である。

1、31、51、53、54—支持体

3、33、34、56—応力緩和層

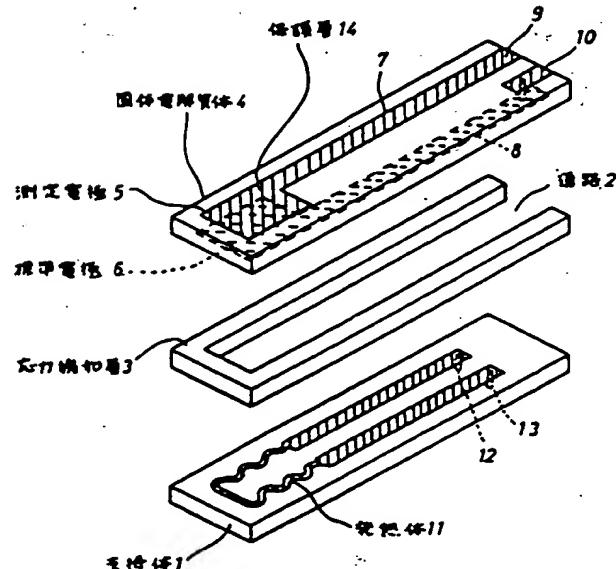
4、35、55—固体電解質

5、6、36、37、57、58—電極

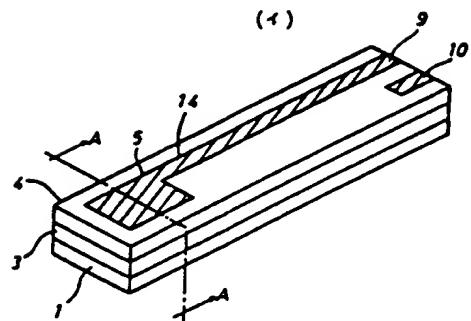
11、42、53—発熱体

代理人弁理士足立 雄

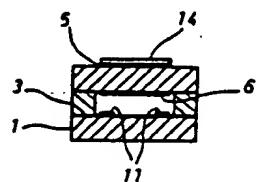
第1図



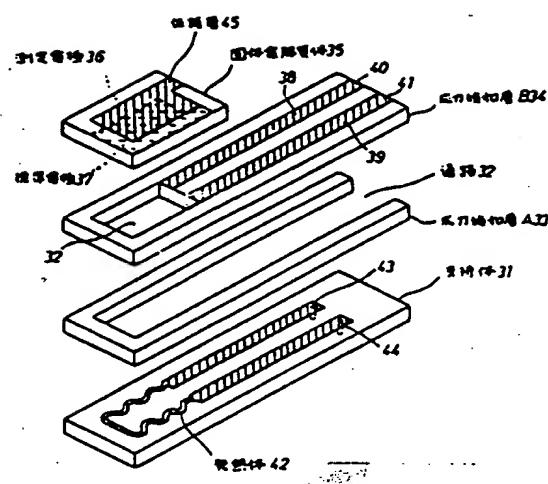
第2図



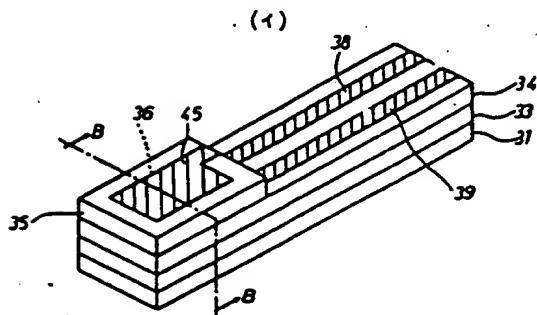
第2図
(b)



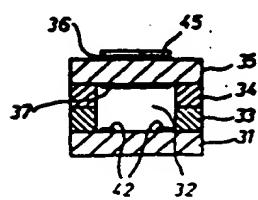
第3図



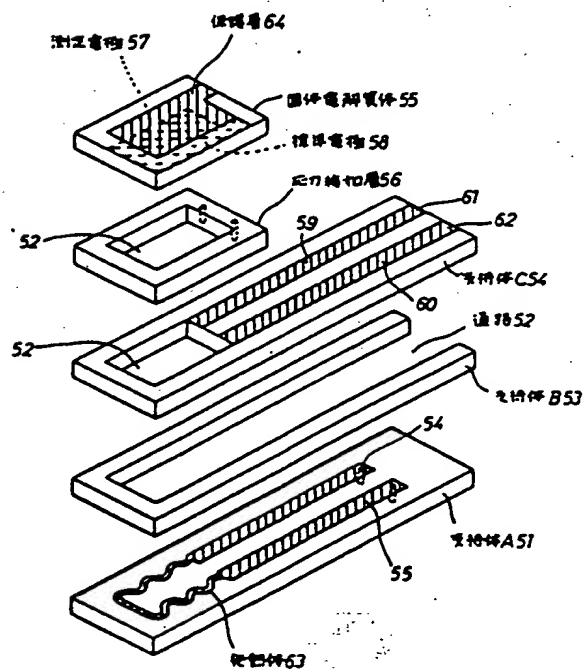
第4図



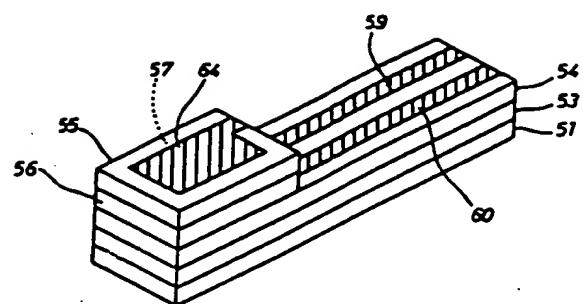
第4図
(b)



第5図



第6図



THIS PAGE BLANK (USPTO)